

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**



Deutsche Kl.:

C 13.1.08  
D 21 h

55F 11-01  
~~39 St. 1970~~  
89 k. 1/08  
55 f. 15.20

Behördenamt

Offenlegungsschrift 2007 408

Aktenzeichen: P 20 07 408.2  
Anmeldetag: 18. Februar 1970  
Offenlegungstag: 15. Oktober 1970

Ausstellungspriorität: —

30 Unionspriorität  
32 Datum: 19. Februar 1969  
33 Land: V. St. v. Amerika  
31 Aktenzeichen: 800757

---

54 Bezeichnung: Mit Alkali behandeltes Stärkeprodukt

61 Zusatz zu: —  
62 Ausscheidung aus: —

71 Anmelder: CPC International Inc., Englewood Cliffs, N. J. (V. St. A.)  
Vertreter: Müller-Boré, Dr. W.; Manitz, Dipl.-Phys. Dr. rer. nat. G;  
Deufel, Dipl.-Chem. Dipl.-Wirtsch.-Ing. Dr. P.;  
Finsterwald, Dipl.-Ing. M.; Grämkow, Dipl.-Ing. W.;  
Patentanwälte, 8000 München

72 Als Erfinder benannt: Maher, Thomas Kearney;  
Francis, Howard Paul; La Grange Park, Ill. (V. St. A.)

Benachrichtigung gemäß Art. 7 § 1 Abs. 2 Nr. 1 d. Ges. v. 4. 9. 1967 (BGBl. I S. 960): —  
Prüfungsantrag gemäß § 28 b PatG ist gestellt

*vgl. Ber.-L. 15/74*

DT 2007 408

COPY

## PATENTANWÄLTE

DR. MÖLLER-BORÉ · DR. MANITZ · DR. DEUFEL  
DIPL.-ING. FINKSTERWALD · DIPL.-ING. GRÄMKOW  
8 MÜNCHEN 22, ROBERT-KOCH-STR. 1  
TELEFON 2251 10

CPC INTERNATIONAL Inc.  
International Plaza,  
Englewood Cliffs, New Jersey 07632  
U S A

Mit Alkali behandeltes Stärkeprodukt

---

PRIORITÄT : USA vom 19. Februar 1969  
Serial No. 800 757

---

Die vorliegende Erfindung bezieht sich auf ein mit Alkali behandeltes Stärkeprodukt und auf ein Verfahren zu seiner Herstellung durch Behandlung einer gebleichten, oxydierten oder anionischen Stärke in wässriger alkalischer Suspension, um die Eigenschaften der Stärke für die Verwendung als Bindemittel für Papierüberzugs- und Papierleim-Zusammensetzungen zu verbessern.

Die Stärkeindustrie ist fortlaufend bemüht, Methoden zur Verbesserung von Stärkeprodukten zu finden, um neue Verwendungsgebiete ausfindig zu machen und ihre Eigenschaften für die bisherigen Verwendungsgebiete zu verbessern. Wenn es beispielsweise gelingen würde, eine anionische Stärke, wie eine Carboxyalkylstärke oder einen Stärkephosphat- oder Stärkesulfat-ester, in einfacher und wirtschaftlicher Weise zu behandeln, um die Eigenschaften als Zusatzstoff zu verbessern, beispielsweise bei der Verwendung als Zusatzstoff zu Papiermasse, um die Festigkeit des Papiers zu verbessern, so würde durch diese verbesserten Eigenschaften der anionischen Stärke ihre Verwendungsmöglichkeit ausgeweitet werden.

Auch würde es besonders nützlich sein, wenn man eine gebleichte oder oxydierte Stärke in der Weise behandeln könnte, dass

009842/1903

END ORIGINAL

COPY

die Viskositätsspitze, die bei Suspensionen dieser Stärke erreicht wird, wenn sie in Gegenwart von Wasser durch Zuführung von Wärme gelatinisiert wird, herabgesetzt werden würde. Wenn man einen Weg ausfindig machen würde, um dies zu erreichen, wäre es möglich, die Rührintensität, die man während des Gelatinierungsprozesses bei Stärkesuspensionen anwenden muss, stark zu reduzieren. Man könnte kleinere, weniger kräftige und weniger teure Rührwerke verwenden, was sich in einer Reduzierung der Kosten für die gesamte Apparatur auswirken würde.

Ausserdem würde eine Erniedrigung der Viskositätsspitze bei nicht modifizierten ungebleichten Stärkelösungen die Rezeptur von Stärkelösungen für die Säure- und Enzymverdünnung mit höheren Stärkekonzentrationen zulassen, als es bisher bei den Verfahren zur Säure- und Enzymverdünnung auf hydrolytischem Wege möglich ist. Ein weiterer Vorteil würde erreicht werden, wenn die enzymatische Verdünnung der Stärke durch wirksamere Einwirkung der Enzyme beschleunigt werden könnte, wenn die Stärke zunächst mit Alkali behandelt wurde.

Ein anderer besonderer Vorteil durch Verbesserung der Eigenschaften einer gebleichten und oxydierten Stärke würde darin bestehen, dass die Viskosität von damit hergestellten pigmenthaltigen Papierstreichmassen bei ihrer Anwendung erniedrigt sein würde. Um bei der Papierherstellung den Durchsatz zu erhöhen, arbeiten die Papiermacher mit ständig zunehmenden Maschinengeschwindigkeiten. Infolgedessen sind Überzugs- bzw. Streichmassen mit einem relativ hohen Gehalt an Gesamtfeststoffen und mit einem geringeren Gehalt an Wasser, das verdampft werden muss, erforderlich. Dadurch entsteht das Problem einer zu hohen Viskosität der Streichmasse, das besonders durch den hohen Feststoffgehalt des verwendeten Stärkebindemittels hervorgerufen wird. Die Viskosität der Streichmasse steigt bis zu einem Punkt an, in dem sie ohne Nachteile und ausserordentliche Schwierigkeiten nicht mehr verarbeitet werden kann. Um dieses Problem zu lösen, ist bereits vorgeschlagen worden, die Stärken soweit zu modifizieren,

009842/1903

dass sowohl die filmbildenden und wasserbindenden Eigenschaften als auch die Klebkraft stark reduziert werden.

Es würde deshalb gegenüber dem Stand der Technik einen Fortschritt bedeuten, wenn man eine gebleichte oder oxydierte Stärke auf einfache und wirtschaftliche Weise so behandeln könnte, dass das behandelte Stärkeprodukt keine ausgesprochen hohe Viskosität in Wasser aufweisen würde, dass aber gleichzeitig keine bei der Verwendung als Papierleim oder als Bindemittel in pigmenthaltigen Papierstreichmassen erwünschten Eigenschaften verloren gehen würden. Wenn ein Verfahren bekannt wäre, um gebleichte und oxydierte Stärken in der Weise zu behandeln, dass ihre Lösungen eine relativ niedrige Viskosität aufweisen und dabei doch noch eine gute Eignung als Papierleim oder als Bindemittel für pigmenthaltige Papierstreichmassen zeigen, so würden die so behandelten gebleichten oder oxydierten Stärkeprodukte eine deutliche Verbesserung gegenüber den bisher bekannten gebleichten oder oxydierten Stärken darstellen. Eine derartige Behandlung wäre um so attraktiver, je einfacher und wirtschaftlicher sie durchzuführen wäre.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist deshalb insbesondere ein Verfahren zur Behandlung einer anionischen Stärke, um dieser Stärke verbesserte Eigenschaften als Zusatzstoff zu Papier während der Endphase der Nassbehandlung des Papierherstellungsprozesses zu verleihen.

Weiterhin ist insbesondere ein Verfahren Gegenstand der Erfindung, um die Viskositätsspitze von gebleichten und oxydierten Stärken zu reduzieren, wenn sie in wässriger Suspension durch Erwärmen gelatiniert werden.

Gegenstand der Erfindung ist auch ein Verfahren, eine gebleichte oder oxydierte Stärke in der Weise zu behandeln, dass ein damit hergestellter Papierleim oder eine damit hergestellte pigmenthaltige Papierstreichmasse eine deutlich erniedrigte Viskosität aufweisen.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist ein mit Alkali behandeltes anionisches Stärkeprodukt, das als Zusatzstoff in der Endphase der Nassbehandlung von Papier geeignet ist.

Ein mit Alkali behandeltes gebleichtes oder oxydiertes Stärkeprodukt, das sich als Papierleim und als Bindemittel für pigmenthaltige Streichmassen eignet, ist darüberhinaus Gegenstand der vorliegenden Erfindung.

Gegenstand der Erfindung ist schliesslich ein Verfahren zur Behandlung von Stärke mit Alkali.

Erfindungsgemäss wird eine Alkali-Behandlung von gebleichter, oxydierter und anionischer Stärke vorgeschlagen, durch welche die Eigenschaften dieser Stärke für verschiedene Verwendungszwecke verbessert werden. Das erfindungsgemässe Verfahren umfasst die Schritte, zunächst eine wässrige Suspension von körniger Stärke in einer alkalischen Lösung herzustellen, dann die Suspension anzusäuern und daraus das verbesserte granuliert Stärkeprodukt zu gewinnen.

Die nach diesem Verfahren vorteilhaft behandelten gebleichten, oxydierten und anionischen Stärken können aus beliebigen pflanzlichen Quellen stammen, beispielsweise aus Mais, Weizen, Kartoffel, Tapioka, Reis, Sago und Sorghum. Auch wachsige Stärken können verwendet werden. Der Begriff "Stärke", wie er hier verwendet wird, ist im weitesten Sinne zu verstehen und umfasst sowohl nicht modifizierte Stärken und abgebaute Stärken als auch durch Behandlung mit Säuren, Enzymen, Hitze usw. modifizierte Stärken. Auch lösliche oder partiell lösliche modifizierte Stärken, kationische und anionische Stärken, Dextrine, vorgelatinierte Produkte und Stärkederivate verschiedenen Typs sind für das Verfahren geeignet.

Unter dem Bleichen von Stärke wird eine oxydative Behandlung der Stärke verstanden, die zu einer deutlichen Verbesserung

009842/1903

des Weissgehalts der Stärke führt . Im allgemeinen wird die Wirkung der oxydativen Behandlung in der Weise kontrolliert, dass das Carotin , Xanthophyll und verwandte natürliche Pigmente, die in der Stärke vorkommen, wirksam zu farblosen Verbindungen oxydiert werden, während die Stärke wenn überhaupt nur leicht oxydiert wird ( D.E.-Wert gleich oder kleiner als 0,1). Das Bleichen kann entweder im trockenen Zustand oder in Lösung erfolgen, und es kann eine grosse Anzahl von Oxydationsmitteln verwendet werden. Dabei muss nur der Forderung Rechnung getragen werden, dass das Oxydationsmittel unter den gewählten Oxydationsbedingungen milde genug ist, um die Stärke nicht zu stark anzugreifen, und dass das oxydierende Agens stark genug ist, um die Pigmente wirksam zu oxydieren. Beispiele für gebräuchliche Bleichmittel sind Chlor, Brom, Hypochlorit, Hypobromit, Permanganat, Ozon, Chlorite und Chlorite in Kombination mit Persulfaten. Methoden zum Bleichen von Stärke sind in dem Buch von R.W. Kerr, "Chemistry and Industry of Starch", 2.Auflage, Academic Press Inc.-Verlag, New York 1950, beschrieben, dem weitere Einzelheiten entnommen werden können.

Unter der Oxydation von Stärke ist eine oxydative Behandlung der Stärke zu verstehen, die zu chemischen Umwandlungen in der Stärke führt. Beispielsweise kann dadurch eine Oxydation von primären Alkoholgruppen zu Carboxylgruppen, von Aldehydgruppen zu Carboxylgruppen, von sekundären Alkoholgruppen zu Ketongruppen und von Glykolgruppen zu Carboxylgruppen eintreten. Die Oxydation von Stärke führt zu Stärkeprodukten, die leichter löslich sind und die beim Lösen in Wasser eine geringere Viskosität aufweisen. Geeignet für die Oxydation ist eine Anzahl von Oxydationsmitteln. Häufig sind die zum Oxydieren von Stärke verwendeten Mittel die gleichen , die zum Bleichen von Stärke verwendet werden. Damit diese Mittel die Stärkemoleküle angreifen, werden weniger milde Reaktionsbedingungen angewendet, beispielsweise höhere Temperaturen, längere Reaktionszeiten, verschiedene pH-Werte. Als Reaktionsmittel zur



Oxydation von Stärke eignen sich beispielsweise Luft, Bleicherde, Halogene, Chloramine, Chlorsäure, Chlorate, Chlordioxid, Chromsäure, Eisenchlorid, Hydrogenperoxid, Hypochlorit, Mangandioxid, Salpetersäure, Stickstoffdioxid, Perborate, Perjodsäure, Persulfate, Kaliumdioxid, Kaliumpermanganat, Silberoxid, p-Toluolsulfochloramid und Zinkoxid. Methoden zum Oxydieren von Stärke sind in dem bereits erwähnten Buch "Chemistry and Industry of Starch" beschrieben, dem weitere Einzelheiten entnommen werden können.

Die Glucoseanhydrid-Einheiten in der Stärke können einen unterschiedlichen Substitutionsgrad ( D.S. ) von 1 bis 3 aufweisen, und die Stärkederivate werden im allgemeinen nach ihrem Substitutionsgrad eingeteilt. In einer gegebenen Menge eines Stärkederivats werden im allgemeinen einige Anhydroglucose-Einheiten vorhanden sein, die überhaupt nicht substituiert sind ( D.S. = 0 ), neben anderen Anhydroglucose-Einheiten , die unterschiedliche Substitutionsgrade von 1 bis 3 aufweisen. Zur Charakterisierung des durchschnittlichen Substitutionsgrad der gesamten Menge wird der statistische Durchschnitt angegeben, obwohl gewöhnlich nicht vom durchschnittlichen Substitutionsgrad sondern nur vom Substitutionsgrad gesprochen wird. Die erfindungsgemäss behandelten gebleichten, oxydierten oder anionischen Stärkederivate können hinsichtlich des Substitutionsgrades (Carboxylgruppen oder anionische Substitution ) D.S.-Werte zwischen 0,0001 und 3,0 aufweisen. Unabhängig von der Anzahl der Stärkemoleküle, die umgesetzt sind, oder der tatsächlichen Reihenfolge der Substitution, oder der Anzahl von Anhydroglucose-Einheiten, die an der Umsetzung teilgehabt haben, soll die allgemeine Formel Aussagen über Produkte machen, bei denen die Substitution in unterschiedlichem Masse bei allen oder bei weniger als allen Anhydroglucose-Einheiten in allen oder weniger als allen Stärkemolekülen eingetreten ist.

Sulfatester der Stärke können auf verschiedenem Wege hergestellt werden. Direkte Behandlung von Stärke mit konzentrierter Schwefelsäure ist wirksam, führt aber zu einem starken Abbau. Durch

009842/1903

organische Schwefeltrioxid-Komplexe wird Stärke unter milden, nicht abbauenden Bedingungen sulfatiert. Das bevorzugte Sulfatierungsmittel für Stärke besteht aus einer Lösung von Sulfurtrioxidäthylamin in Dimethylformamid.

Phosphatester der Stärke werden durch Umsetzung von Stärke mit Phosphorpentoxid, Natriumtripolyphosphat, Mischungen von Natriummono- und Natriumdihydrogenorthosphat und ähnlichen Verbindungen erhalten. Stark phosphatierte Ester der Stärke können auch durch Umsetzung von Stärke mit beta-Cyanäthylphosphat und Dicyclohexylcarbodiimid in Pyridin hergestellt werden.

Carboxyalkylstärken( genauer gesagt Natriumcarboxyalkyläther der Stärke) werden im allgemeinen durch Umsetzung eines Salzes einer alpha-Halogencarboxylsäure mit Stärke erhalten. Alternativ kann Carboxyalkylstärke auch durch Umsetzung einer alpha-beta-ungesättigten Carboxylsäure gewonnen werden.

Die Herstellung der Sulfat- und Phosphatester der Stärke und der Carboxyalkylderivate der Stärke wird in allen Einzelheiten in dem Buch "Starch : Chemistry and Technology", Band 1 und 2, von R.L. Whistler und E.F. Paschall, Verlag Academic Press, New York und London 1965 und 1967, beschrieben.

Die alkalische Stärkesuspension kann in jeder beliebigen Weise hergestellt werden. Die Stärke kann beispielsweise in einer alkalischen Lösung suspendiert werden. Es kann aber auch so vorgefahren werden, dass bei neutralem oder saurem pH eine Stärkesuspension hergestellt wird und eine Base in gelöster oder in fester Form hinzugefügt wird, bis der gewünschte pH-Wert erreicht ist. Eine weitere Möglichkeit besteht darin, dass man die Stärke, die Base und die Flüssigkeit gleichzeitig miteinander in Berührung bringt, um so eine alkalische Stärkesuspension zu erhalten.

Während der Behandlung wird der pH-Wert der alkalischen Stärkesuspension vorzugsweise über etwa 10 und unter das pH, bei dem die Stärke quillt, eingestellt. Besonders vorteilhaft ist es, wenn das pH in den Bereich von etwa 10 bis etwa 12 fällt. Bevorzugte Basen für die Einstellung des pH-Wertes sind Alkalimetallhydroxide und quaternäre Ammoniumhydroxide, wie Natrium-, Kalium-, Lithium- und Ammoniumhydroxid. Natriumhydroxid und Kaliumhydroxid sind besonders geeignet.

Die Temperatur der Suspension muss so eingestellt werden, dass sie oberhalb ihres Gefrierpunktes und unterhalb der Gelatinierungstemperatur der Stärke in der Suspension liegt. Vorzugsweise wird die Temperatur so gewählt, dass sie in dem Bereich von etwa 10°C bis etwa 60°C liegt. Besonders geeignet ist eine Temperatur im Bereich von etwa 15°C bis etwa 35°C, so dass die Behandlung bei Raumtemperatur durchgeführt werden kann.

Die Suspension lässt man über eine Zeit im Bereich von etwa einigen Sekunden bis etwa 24 Stunden stehen. Vorzugsweise beträgt die Einwirkungszeit etwa 5 Minuten bis etwa 2 Stunden.

Die wässrige alkalische Suspension wird durch den Zusatz von Säure angesäuert. Vorzugsweise wird der pH-Wert so eingestellt, dass er in dem Bereich von etwa 4,5 bis etwa 8 liegt. Als Säuren sind u.a. Schwefelsäure, Salzsäure, Phosphorsäure und Essigsäure geeignet. Vorzugsweise werden Salzsäure und Phosphorsäure verwendet.

Die Stärke kann durch jede beliebige Methode von der Suspension abgetrennt werden, beispielsweise durch Schnellumlauf-trocknung, Zentrifugieren, Filtrieren und ähnliche Massnahmen, und sie wird mit Wasser gewaschen, um Verunreinigungen, wie Kochsalz, zu entfernen.

009842/1903

Das erfindungsgemässe mit Alkali behandelte gebleichte oder oxydierte granuliertte Stärkeprodukt ist dadurch gekennzeichnet, dass seine erniedrigte Viskosität, gemessen nach Scott, aufweist und eine Erniedrigung der Viskositätsspitze um 10 bis 45 % beim Lösen, gemessen im Brabender-Apparat. Wenn das Lösen in Gegenwart von alpha-Amylase erfolgt, ist die Erniedrigung der Viskositätsspitze beträchtlich grösser und liegt im Bereich von etwa 35 bis etwa 60 %.

Das in der beschriebenen Weise behandelte körnige anionische Stärkeprodukt kann vorteilhaft für die Papierherstellung verwendet werden, indem man es der Papiermasse direkt zusetzt. Die Papiermasse und die alkalisch behandelten anionischen Stärkeprodukte werden zunächst in der Endphase der Nassbehandlung bzw. in der Nasspartie des Papierherstellungsprozesses vermischt. Der Zusatz kann je nach Wunsch im Holländer selbst oder in der Bütte, der Jordan-Mühle, der Siebpartie oder dem Stoffauflauf erfolgen. Üblicherweise wird vor dem Zusatz von Materialien dieses Typs der pH-Wert der Papiermasse herabgesetzt. Als bevorzugte anionische Stärke wird Carboxyalkylstärke verwendet, und die bevorzugte Carboxyalkylstärke ist Carboxymethylstärke.

Geeignete Papierüberzugs-Zusammensetzungen auf der Basis der mit Alkali behandelten gebleichten oder oxydierten Stärken bestehen im allgemeinen aus einer Mischung von Wasser mit Ton oder einem anderen inerten anorganischen metallischen Pigment und einer mit Alkali behandelten gebleichten oder oxydierten Stärke, die erfindungsgemäss hergestellt ist, als Bindemittel. Häufig wird ein Dispersionsmittel, wie Natriumhexametaphosphat, Trinatriumpolyphosphat, Tetranatriumpyrophosphat oder die entsprechenden Kaliumsalze, zugesetzt. Darüberhinaus können auch alkalische Materialien, wie Natriumhydroxid, Ammoniumhydroxid oder verschiedene andere alkalische Salze oder Alkalimetallhydroxide, anwesend sein. Das Dispersionsmittel und das alkalische Material sorgen dafür, dass das Pigment dispergiert wird. Das alkalische Material unterstützt auch die Einstellung des pH-Wertes auf den für die Anwendung als Überzugsmasse gewünsch-

ten Wert, der häufig bei etwa 8 liegt. Gegebenenfalls können auch andere Stoffe, wie Antischaummittel und Konservierungsmittel, zugesetzt werden.

Bei der Verwendung als Bindemittel muss die granuliert mit Alkali behandelte gebleichte oder oxydierte Stärke zunächst gelatinisiert bzw. gelöst werden. Zu diesem Zweck muss die Stärke in Wasser gekocht oder bis zur Verkleisterungstemperatur der Stärke erhitzt werden. Normalerweise wird die Lösungsstufe mit der Stärke allein durchgeführt, obwohl die Überzugsmasse bzw. Streichmasse auch zunächst angesetzt werden und dann die Stärke in Gegenwart des Pigments gelatinisiert werden kann.

Der Pigmentteil der Streichmasse kann aus einer Vielzahl von anorganischen metallischen Pigmenten bestehen, wie Ton, Talkum, Titandioxid, Blankfix, gevulvertes Zinn, gefälltes Calciumcarbonat, Satinweiss, gemahlener Kalkstein, Vorzugsweise wird Ton verwendet, weil er leicht zu relativ niedrigem Preis verfügbar ist.

Die Mengen der verschiedenen Bestandteile der Überzugsmassen sind naturgemäss stark abhängig von dem Typ und der Menge der mit Alkali behandelten gebleichten oder oxydierten Stärke, vom Typ des anorganischen Pigments, von der Art der Anwendung der Überzugsmasse und von den gewünschten spezifischen Eigenschaften, die das gestrichene Papier haben soll. Im allgemeinen weist eine pigmenthaltige Papierstreichmasse einen Gehalt an Feststoffen im Bereich von etwa 20 bis etwa 70 % auf, wovon etwa 30 bis etwa 60 % aus einem oder mehreren der oben erwähnten Pigmente und etwa 5 bis etwa 30 % aus dem erfindungsgemässen alkalisch behandeltem Stärkebindemittel, bezogen auf Gesamtstoffe, bestehen. Diese Prozentangaben beziehen sich auf Gewichtsprozent. Selbstverständlich können ausser dem mit Alkali behandelten gebleichten oder oxydierten Stärkebindemittel

009842/1903

im Rahmen der vorliegenden Erfindung zusätzlich auch modifizierte und nicht modifizierte Stärkebindemittel verwendet werden.

Das Bestreichen des Papiers mit den hier beschriebenen neuartigen Überzugsmassen kann auf verschiedene Weise erfolgen. Beispielsweise können dafür Streichvorrichtungen, wie Luftmesser, Auftragswalzen, mit Draht umwickelte Stangen, eine Schleppraffel und eine Siegelpresse verwendet werden.

Als Bindemittel für Papier-Überzugsmassen hat sich eine gebleichte Hydroxyalkylstärke, vorzugsweise gebleichte Hydroxyäthyl- oder Hydroxypropylstärke, besonders bewährt.

Mit Alkali behandelte gebleichte oder oxydierte Stärken eignen sich auch besonders gut als Papierleim. Bei dieser Anwendung wird eine Stärkelösung auf das Papier aufgetragen, und zwar im allgemeinen, wenn das Papier durch die Walzen läuft. Die Stärkelösung enthält im allgemeinen eine Stärkemenge im Bereich von etwa 1% bis etwa 25%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Lösung. Nach dem Trocknen weist die Papieroberfläche eine deutlich verbesserte Faserbindung auf.

Die granulierten, mit Alkali behandelte gebleichte oder oxydierte Stärke der vorliegenden Erfindung zeichnet sich durch eine aussergewöhnliche Eigenschaft während des Gelatinierungsprozesses aus. Die Peak-Viskosität bzw. die Viskositätsspitze, worunter die höchste Viskosität zu verstehen ist, die während der Gelatinierung der mit Alkali behandelten gebleichten und oxydierten Stärke erreicht wird, ist wesentlich niedriger als die Viskositätsspitze, die mit im übrigen identischen aber nicht mit Alkali behandelten gebleichten oder oxydierten Stärken erreicht wird. Es können deshalb Stärkelösungen mit einem höheren Gehalt an Feststoffen angesetzt werden.

Der Begriff "Peak-Viskosität" ist auf dem Stärkegebiet gut bekannt. Definiert wird sie als die Viskositätsspitze bzw. die höchste Viskosität, die erhalten wird, wenn Stärke unter Anwendung von Wärme gelöst wird. Um die Peak-Viskosität einer gewöhnlichen Stärke zu bestimmen, wird eine Suspension der Stärke in Wasser hergestellt, und die Suspension wird bei konstanter Temperaturerhöhung erhitzt. Die Viskosität wird kontinuierlich ermittelt, beispielsweise mit Hilfe eines Brabender-Viskosimeters oder eines ähnlichen Gerätes, und sie wird in Abhängigkeit von der Zeit oder der Temperatur graphisch aufgezeichnet. Unterhalb der Lösungstemperatur der Stärke bleibt die Viskosität relativ konstant. Wenn die Lösungstemperatur der Stärke erreicht ist, treten in der graphischen Aufzeichnung scharfe Spitzen auf, weil die Stärkemoleküle Wasser absorbieren und die Stärkekörner quellen und platzen. Die Viskosität der Lösung beginnt dann zu fallen, wenn mehr und mehr der Stärkemoleküle gelatiniert werden. In der Praxis sind hohe Peak-Viskositäten unerwünscht, weil sie es erforderlich machen, dass die Suspension durch starke Rührmotoren oder ähnliche Einrichtungen in Bewegung gehalten wird. Auch wird die Menge an Stärke-Feststoffen, die man in Lösung bringen kann, durch das Auftreten einer hohen Peak-Viskosität begrenzt, weil die Lösung möglichst auch rührbar und flüssig bleiben muss, wenn die Viskositätsspitze erreicht ist.

Gebliche Stärken, die im übrigen nicht modifiziert sind, werden vorzugsweise mit Alkali behandelt, bevor sie der Säure- oder Enzymverdünnung unterworfen werden. Der Vorteil besteht darin, dass ein höherer Prozentsatz der geblichen Stärke suspendiert werden kann, bevor die Stärke in Lösung gebracht wird, weil die Peak-Viskosität durch die Behandlung mit Alkali während des Lösungsvorganges wesentlich reduziert worden ist. Durch die Technik der Behandlung mit Alkali, kann eine mit Säure und Enzym verdünnte Stärke in höherer Konzentration hergestellt werden, als es auf der Basis des Stärke-

009842/1903

gewichts, bezogen auf das Volumen der Lösung, sonst möglich ist. Auf diese Weise werden geringere Wassermengen benötigt, die erhitzt werden müssen, um eine bestimmte Menge der säure- oder enzymverdünnten Stärke zu erhalten. Ausserdem verläuft die Enzymverdünnung bei Verwendung einer Stärke, die mit Alkali behandelt ist, schneller als bei Verwendung einer nicht mit Alkali behandelten Stärke.

Die folgenden Beispiele sollen die Erfindung näher erläutern, ohne den Erfindungsgedanken zu beschränken. Alle Prozentangaben werden in Gewichtsprozenten gemacht, wenn nicht ausdrücklich etwas anderes gesagt ist.

#### BEISPIEL 1

##### Alkalisch behandelte anionische Carboxyalkylstärke als Zusatzstoff in der Endphase der Nassbehandlung

Geprüft wurde die Wirkung der Alkalibehandlung einer Carboxymethylstärke auf die Festigkeit von Papier-Handmustern, die mit dieser anionischen Stärke als Zusatzstoff in der Endphase der Nassbehandlung hergestellt waren. Vergleichsweise wurde bei der gleichen Papiermasse auch eine kationische Stärke eingesetzt.

Alle Stärken, die in diesem und den folgenden Beispielen als mit Alkali behandelt beschrieben werden, wurden der folgenden Behandlung unterworfen:

1. Herstellen einer Suspension bei Raumtemperatur.
2. Hinzufügen von Natriumhydroxid zum Einstellen eines pH-Wertes von 11,5 und Behandeln bei leichtem Rühren und bei Raumtemperatur für 30 Minuten.
3. Hinzufügen von Salzsäure zum Einstellen eines pH-Wertes von etwa 6,5.
4. Filtrieren der Suspension und dreimaliges Auswaschen der Stärke mit Wasser.
5. Lufttrocknen des Produktes.



Die Stärke wurde in folgender Weise als Zusatzstoff in der Endphase der Nassbehandlung eingesetzt. Zunächst wurde sie durch Herstellen einer Suspension von 3 % Gew.% Feststoffen in Wasser und Erhitzen für 30 Minuten auf 95°C gelöst. Die Lösung wurde durch Hinzufügen von Wasser auf 0,5 Gew.% Feststoffe verdünnt, und die verdünnte Stärkelösung wurde der Papiermasse zugesetzt. Aus der erhaltenen Papiermassen-Suspension wurden dann Papier-Handmuster hergestellt. Zur Ermittlung der Pigment-Retention wurden 10 Gew.% Titandioxid, bezogen auf das Gesamtgewicht der Papiermasse, zugesetzt und in der Papiermasse dispergiert, bevor die verdünnte Stärkelösung zugegeben wurde. Der Berstdruck ( nach Mullen in Punkten), die Zugfestigkeit und die Retention von Titandioxid wurden nach TAPPI ermittelt ( Technical Association of the Pulp and Paper Industry, 360 Lexington Ave., New York, N.Y. 10017, insbesondere Methoden T 403 ts-63, T 404 ts-66 und T 439 m-60 ). Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 zusammengestellt worden.

Die Ergebnisse lassen eine deutliche Verbesserung der Festigkeit der Papier-Handmuster erkennen, wenn als zugesetzte Stärke eine anionische Carboxyalkylstärke verwendet wurde, die vorher mit Alkali behandelt war. In gleicher Weise wurde auch eine verbesserte Retention von Titandioxid erreicht , wenn die Stärke vorher mit Alkali behandelt wurde.

Tabelle 1

Papier-Handmuster

0,5 Gew.% Stärke, bezogen auf Papiermasse

Zugesetzte Stärke	D.S.	Scott-Viskosität, g/sec	Alkali-Behandlung	Mullen-Punkte	Zugfestigkeit, kg/15mm	% TiO <sub>2</sub> -Retention
Blindversuch	-	-	-	14,5	3,4	-
Kationische Stärke	-	-	-	19,5	3,9	-
Carboxymethylstärke 0,03		9/41	nein	16,0	3,5	-
Carboxymethylstärke 0,03			ja	18,5	3,9	-
Carboxymethylstärke 0,06		9/45	nein	15,0	3,4	-
Carboxymethylstärke 0,06			ja	19,0	3,9	-

Pigment-Retention, 0,5 Gew.% Stärke

und 10 Gew.% TiO<sub>2</sub>, bezogen auf Papiermasse

Blindversuch	-	-	-	15,0	3,7	-
Blindversuch + TiO <sub>2</sub>	-	-	-	12,0	3,2	42
Kationische Stärke	-	-	-	14,5	3,4	68
Carboxymethylstärke 0,06		9/45	nein	13,5	3,4	38
Carboxymethylstärke 0,06			ja	16,5	3,5	57

2007408

BEISPIEL 2Wirkung der alkalischen Behandlung auf die Eigenschaften von pigmenthaltigen Streichmassen

Es wurde die Brookfield-Viskosität in Centipoise einer pigmenthaltigen Streichmasse mit gebleichter Hydroxyäthylstärke, die 18 Teile Stärke auf 100 Teile Ton enthielt und auf 100 Teile Feststoffe verdünnt war, nach 2-stündigem und 24-stündigem Rühren bestimmt. Die alkalische Behandlung wurde entsprechend Beispiel 1 durchgeführt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 2 zusammengestellt worden.

Die sehr merkliche Reduktion der Viskosität von pigmenthaltiger Streichmasse, die beobachtet wurde, wenn die für Streichmasse verwendete gebleichte Hydroxyäthylstärke vorher mit Alkali behandelt war, ist um so auffälliger, als die Fasten-Viskosität einer Lösung der gleichen Stärke mit 32,5 % Feststoffen durch die Alkalibehandlung zum Schluss leicht erhöht war. Tabelle 3 zeigt die Werte, die für die Fasten-Viskosität bei einer Lösung mit 32,5 % Feststoffen mit und ohne Alkalibehandlung erhalten wurden.

Tabelle 2

Brookfield-Viskosität von pigmentierten Streichmassen  
mit Hydroxyäthylstärke

U <sub>pm</sub>	2-stündiges Rühren		24-stündiges Rühren	
	unbehandelt (Spindel 6)	mit Alkali behandelt (Spindel 4)	unbehandelt (Spindel 6)	mit Alkali behandelt (Spindel 4)
10	18,000	3,780	19,200	4,840
20	10,300	2,440	11,200	3,220
50	5,200	1,460	5,640	1,900
100	3,200	1,040	3,500	1,350
50	4,800	1,380	5,300	1,880
20	8,950	2,170	9,700	3,030
10	15,300	3,160	16,200	4,580

009842/1903

2007408

17

Tabelle 3

Brookfield-Viskosität (Centipoise) von pigmentierten  
Streichmassen mit Hydroxyäthylstärke ( 32,5 % Feststoffe)

Upm (Spindel 3)	unbehandelt ( pH der Paste 6,0)	mit Alkali behandelt ( pH der Paste 6,3)
10	450	640
20	450	630
50	457	640
100	497	637
50	515	680
20	560	770
10	600	850

BEISPIEL 3Wirkung der alkalischen Behandlung auf die Viskositätsspitze

Es wurde die Peak-Viskosität während der Lösung einer Anzahl von mit Alkali behandelten und nicht mit Alkali behandelten Stärken bestimmt. Die nicht mit Alkali behandelten Stärken dienten als Kontrolle. Die Peak-Viskosität wurde nach dem Standard-Verfahren von Brabender ermittelt, das beispielsweise in dem Buch "Viscosity and Flow Measurement" von J.R. Van Wazer, J.W. Lyons, K.Y. Kim und R.E. Colwell, S. 170 - 177, Interscience Publishers, a division of John Wiley and Sons, New York 1963, beschrieben worden ist.

Die Peak-Viskositäten der Stärken wurden ermittelt, nachdem die angegebene Menge Feststoffe der Stärke in Wasser suspendiert war und um 1,5°C je Minute erhitzt wurde, wobei die Brabender-Viskosität der Suspension bei einer Umlaufgeschwindigkeit der Spindel von 75 Upm fortlaufend gemessen wurde.

Die Ergebnisse sind in Tabelle 4, Teile A und B, zusammengestellt worden.

009842/1903

Tabelle 4 ( Teile A und B )

Stärkeart	mit Alkali behandelt	Feststoffe (%)	Peak-Viskosität) (Brabender-Einheiten)
Maisstärke, gebleicht	nein	8,0	510
Maisstärke, gebleicht	ja	8,0	410
Maisstärke, oxydiert	nein	16,0	760
Maisstärke, oxydiert	ja	16,0	450
Maisstärke, oxydiert	nein	26,0	720
Maisstärke, oxydiert	ja	26,0	440
Milostärke (rot u. weiss), gebleicht u. säuremodifiziert	nein	35,0	620
" "	ja	35,0	470
Milostärke (rot u. weiss), gebleicht u. säuremodifiziert	nein	35,0	190
" "	ja	35,0	150
Hydroxyäthylmaisstärke, gebleicht u. säuremodifiziert	nein	18,0	1220
" "	ja	18,0	990
Hydroxyäthylmaisstärke, gebleicht u. säuremodifiziert	nein	24,0	1330
" "	ja	24,0	1160
Maisstärke, unmodifiziert	nein	7,0	500
Maisstärke, unmodifiziert	ja	7,0	590
Maisstärke, säuremodifiziert	nein	32,0	305
Maisstärke, säuremodifiziert	ja	32,0	335
Kartoffelstärke, nicht modi- fiziert	nein	4,0	790
" "	ja	4,0	1000
Hydroxyäthylmaisstärke, säuremodifiziert	nein	18,0	770
" "	ja	18,0	790
Hydroxyäthylmaisstärke, säuremodifiziert	nein	18,0	360
" "	ja	18,0	360
Hydroxypropylmaisstärke, säuremodifiziert	nein	18,0	1030
" "	ja	18,0	1240

Wie die Ergebnisse der Tabelle 4 zeigen, bewirkt die alkalische Behandlung von gebleichter und von oxydierter Stärke eine beträchtliche Reduzierung der Peak-Viskosität der Stärkesuspensionen während des Lösungsprozesses. Weiterhin geht daraus hervor, dass die Behandlung mit Alkali unwirksam ist, wenn man sie auf Stärken anwendet, welche nicht gebleicht oder oxydiert wurden. Auch ist auf die Tatsache hinzuweisen, dass gebleichte und oxydierte Stärken, die ausserdem säuremodifiziert sind, eine niedrigere Peak-Viskosität aufweisen, wenn sie nach dem erfindungsgemässen Verfahren mit Alkali behandelt worden sind. Schliesslich zeigen die Ergebnisse, dass Hydroxyäthylmaisstärke, die gebleicht oder oxydiert und ausserdem mit Säure modifiziert wurde, nach der Behandlung mit Alkali eine niedrigere Peak-Viskosität aufweist als eine in gleicher Weise hergestellte Hydroxyäthylmaisstärke, die nicht gebleicht oder oxydiert aber ebenfalls mit Alkali behandelt war. Auch zeigte diese Hydroxyäthylstärke gegenüber einem nicht mit Alkali behandelten Produkt keine niedrigere Peak-Viskosität.

In Tabelle 5 sind der prozentuale Abfall der Peak-Viskosität, die Änderung der Scott-Viskosität und Düninflüssigkeit, die sich durch die Alkalibehandlung verschiedener in der Tabelle 4 angeführter gebleichter und oxydierter Stärken ergeben, zusammengestellt worden.

Die Werte zeigen deutlich, dass der prozentuale Abfall der Peak-Viskosität vom Carboxylgruppen-Gehalt der Stärke abhängig ist. Auch wird gezeigt, dass durch die Behandlung mit Alkali eine beträchtliche Reduzierung der Scott-Viskosität eintritt. Wie aus den Ergebnissen weiterhin zu ersehen ist, sind die mit Alkali behandelten gebleichten und oxydierten Stärken dadurch charakterisiert, dass die Peak-Viskosität im Vergleich zu der Ausgangsstärke eine Erniedrigung von 13 bis 41 % ausweist.

Tabelle 5

Stärkeart	Scott-Viskosität (g/sec) unbehandelt behandelt unbehandelt behandelt	Dünflüssigkeit	D.S. Carboxyl (%)	Feststoffe Abfall der Peak- Viskosität bei Al- kali-Behandlung, %			
Maisstärke, gebleicht	15/92	15/52	7	0,1	8	20	
Hydroxyäthyl- maisstärke, ge- bleicht und säure- modifiziert	50/46	50/42	69	71	0,1	18	19
"	75/54	75/52	79	82	0,1	24	13
Maisstärke, oxydiert	35/46	35/34	78	77	0,4	16	41
Maisstärke, oxydiert	75/52	75/45	84	85	0,5	-	-
Maisstärke, oxydiert	-	-	90	89	0,6	26	39

- 21 -

2007408



#### BEISPIEL 4

#### Enzymkonversion von mit Alkali behandelter gebleichter Stärke

Dieses Beispiel zeigt den Einfluss der Alkali-Behandlung von gebleichter Stärke auf die Peak-Viskosität während des Prozesses der Enzymkonversion.

Zwei Proben einer gebleichten aber sonst nicht modifizierten Maisstärke wurden in verschiedene Portionen unterteilt. Eine Portion jeder gebleichten Maisstärke wurde dann wie in Beispiel 1 beschrieben mit Alkali behandelt. Eine andere Portion jeder gebleichten Maisstärke wurde nicht mit Alkali behandelt. 178 g jeder Portion jeder Stärke wurden für sich in 622 g Wasser suspendiert, und es wurden 0,257 g alpha-Amylaseenzym und 0,178 g Calciumcarbonat jeder Lösung zugesetzt. Das pH jeder Lösung wurde dann auf 7,2 eingestellt durch Zusatz von Salzsäure oder von zusätzlichem Calciumcarbonat, wenn erforderlich. Nach Zusatz des Enzyms wurde die Lösung 30 Minuten lang langsam gerührt. Es wurde für 10 Minuten Dampf eingeleitet, bis die Lösung eine Temperatur von 77°C erreicht hatte. Diese Temperatur wurde durch Erhitzen der Gefäße, in denen sich die Lösungen befanden, mit Dampf 30 Minuten aufrecht erhalten. Nach Ablauf dieser Zeit wurde die Temperatur in 10 Minuten auf 96°C erhöht und 1 Stunde bei dieser Temperatur gehalten, um das Enzym zu inaktivieren. Die Viskositäten wurden fortlaufend nach dem oben beschriebenen Verfahren bestimmt. Während des Erhitzens auf 77°C wurde eine Peak-Viskosität erhalten. Diese Peakviskosität ergab sich nach einem Erhitzen von 9 Minuten.

Die Viskosität wurde durch Messung des erforderlichen Drehmoments ermittelt, das erforderlich war, um die Lösung bei einer konstanten Geschwindigkeit zu rühren. Bei der verwendeten speziellen Messapparatur wurde das Drehmoment in Millivolt angegeben. Die graphische Aufzeichnung des Drehmoments gegen die Zeit erfolgte in ähnlicher Weise wie beim Brabender-Apparat. Tabelle 6 enthält die Ergebnisse dieser Versuchsreihe.

009842/1903

Tabelle 6

Stärkeart	mit Alkali behandelt	% Feststoffe	Peak (mv)
Maisstärke, gebleicht	nein	19,8	35
Maisstärke, gebleicht	ja	19,8	24
Maisstärke, gebleicht	nein	19,7	44
Maisstärke, gebleicht	ja	19,5	32

Die Ergebnisse lassen erkennen, dass die Alkalibehandlung von gebleichter Stärke zu einer Reduzierung der Peak-Viskosität führt, die von der gebleichten Stärke während der Enzymkonversion erreicht wird, bei einem Prozess, der für die Herstellung von enzymverdünnter Stärke typisch. Die erniedrigte Peak-Viskosität ermöglicht es, vor der Lösung und Enzymverdünnung einen höheren Prozentsatz an Feststoffen einzusetzen. Auf diese Weise können höhere Ausbeuten an verdünnter Stärke, bezogen auf das Gewicht der je Volumeneinheit der Lösung konvertierten Stärke, erhalten werden. Auch können Suspensionen mit höherem Gehalt an Feststoffen angesetzt werden.

#### BEISPIEL 5

#### Wirkung der Behandlung mit Alkali auf die Brabender-Viskosität während der Enzymkonversion

Die Wirkung der Behandlung mit Alkali auf die Peak-Viskosität einer gebleichten Maisstärke mit einem Carboxylgruppen-Substitutionsgrad von 0,1 wurde auch bei verschiedenen Feststoffgehalten und Enzymkonzentrationen im Brabender-Viskosimeter untersucht. Die Ergebnisse sind in Tabelle 7 zusammengestellt worden.

Wie aus den Ergebnissen zu ersehen ist, ist die mit Alkali behandelte gebleichte Stärke durch eine 36- bis 59%ige Erniedrigung der Peak-Viskosität gegenüber der Vergleichsstärke während der Enzymkonversion gekennzeichnet.

COPY

Tabelle 7

Brabender- Peak-Viskosität unbehandelt behandelt	Abfall (%)	pH der Alkali- Behandlung	Feststoffe (%)	Behandlungs-Bedingungen	
				Enzym-Gehalt (%)	Temperatur (°C)
170	41	10,6	10	0,15	96
1350	59	10,6	20	0,10	77/30 min. dann 96/30 min.
2540	56	10,6	16	0,17	77/30 min.
2720	36	10,5	16	0,17	77/30 min.
2720	38	10,6	16	0,17	77/30 min.
2720	38	11,0	16	0,17	77/30 min.

009842/1903

COPY

2007408

BEISPIEL 6

Effekt der Behandlung mit Alkali auf den Wirkungsgrad der Enzymolyse

Für mit Alkali und nicht mit Alkali behandelte gebleichte Stärke wurde der Grad der enzymatischen Konversion bestimmt, der nach einer bestimmten Zeit erhalten wurde. Gemessen wurde die Brookfield-Viskosität, um den Konversionsgrad der verdünnten Stärke zu ermitteln. Eine niedrigere Brookfield-Viskosität zeigt eine vollständigere Konversion an. Die Ergebnisse sind in Tabelle 8 zusammengestellt worden.

Tabelle 8

Brookfiels-Viskosität		Feststoffe (%)	Behandlungs-Bedingungen	
unbehandelt	behandelt		Enzym-Gehalt (%)	Erhitzen um 1,5°C/ min. auf Temperat.
14 <sup>x</sup> )	12 <sup>x</sup> )	10	0,15	96°C/ 30 min.
97 <sup>xx</sup> )	36 <sup>x</sup> )	20	0,10	77°C/ 30 min., dann 96°C/ 30 min.
14 <sup>x</sup> )	11 <sup>x</sup> )	10 <sup>xxx</sup> )	0,10	77°C/ 30 min., dann 96°C/ 30 min.

x) Spindel 1

xx) Spindel 2

xxx) Sofortige Verdünnung der obigen Lösung

Wie die Ergebnisse zeigen, führt die Alkali-Behandlung vor der enzymatischen Konversion zu einem schnelleren Verdünnen von gebleichter Stärke.

Ein Vorteil, der durch das erfindungsgemässe Verfahren bei der alkalischen Behandlung einer anionischen Stärke erzielt wird, besteht darin, dass die Behandlung mit Alkali die Eigenschaft der Pigment-Retention der anionischen Stärke verbessert. Die so behandelte Stärke findet Verwendung als Zusatzstoff in der Endphase der Nassbehandlung bei der Papierherstellung. Ein Papier, das unter Verwendung einer erfindungsgemäss mit Alkali behandelten anionischen Stärke hergestellt wird, weist eine verbesserte physikalische Festigkeit und Pigment-Retention gegenüber der gleichen Stärke auf, die nicht mit Alkali behandelt wurde.

Wenn gebleichte oder oxydierte Stärken der erfindungsgemässen Behandlung unterworfen werden, so werden sie in der Hinsicht verbessert, dass sie während des Lösungs- oder Verkleisterungsvorgangs eine wesentlich niedrigere Peak-Viskosität bzw. Viskositätsspitze aufweisen. Diese Erniedrigung der Peak-Viskosität ist auch zu beobachten, wenn die Lösung bzw. Verleisterung der Stärke durchgeführt wird, während sie enzymkonvertiert wird. Da die Enzymkonversion der Stärke häufig vor der Verwendung bei der Papierherstellung durchgeführt wird, erlaubt die Erniedrigung der Peak-Viskosität der Stärkelösung während des Enzymverdünnungsprozesses dem Papiermacher, mit einem weniger kräftigen Rührwerk zu arbeiten, da weniger Kraft benötigt wird, um die Suspension bzw. Paste während der Enzymkonversion in Bewegung zu halten.

Ein weiterer wichtiger Vorteil, der durch die erfindungsgemässe Alkali-Behandlung von körnigen gebleichten oder oxydierten Stärken erzielt wird, besteht darin, dass pigmenthaltige Streichmassen, die unter Verwendung der mit Alkali behandelten gebleichten oder oxydierten Stärke als Bindemittel hergestellt werden, eine viel geringere Viskosität aufweisen als pigmenthaltige Streichmassen, die mit der gleichen gebleichten oder oxydierten aber nicht mit Alkali behandelten Stärke angesetzt werden. Die erniedrigte Viskosität der pigmenthaltigen Streich-

2007408

massen gestattet es dem Papiermacher, mit einem schnelleren Papier-Durchsatz zu arbeiten und das Produktionsvolumen zu erhöhen.

In den vorstehenden Beispielen ist die Erfindung im Hinblick auf spezielle Ausführungsformen beschrieben worden. Im Rahmen der Erfindung sind selbstverständlich weitere Abwandlungen hinsichtlich der beschriebenen Produkte, ihrer Herstellung und ihrer Anwendung möglich.

Die Erfindung liefert in bevorzugten Ausführungsformen auch ein Verfahren zur Verbesserung der Festigkeit von Papier, indem eine Stärkesuspension, die nach dem Verfahren der Erfindung zu einem verbesserten körnigen Stärkeprodukt verarbeitet ist, zu der Papiermasse während der Endphase der Nassbehandlung zugesetzt wird, wobei die Stärke vorzugsweise eine anionische, aber auch eine gebleichte oder oxydierte Stärke sein kann. Als weitere technische bevorzugte Ausführungsform liefert die Erfindung eine Papierüberzug-Zusammensetzung aus einer wässrigen Flüssigkeit, in der Feststoffe in einer Menge im Bereich von etwa 20 bis etwa 70 % suspendiert sind, wobei etwa 30 % bis etwa 60 % aus einem anorganischen Pigment und etwa 5 % bis etwa 30 % aus einem gemäß der Erfindung zubereiteten verbesserten Stärkeprodukt, vorzugsweise aus gebleichter oder oxydierter Stärke, das sich als brauchbares Bindemittel in der Überzugzusammensetzung erwiesen hat, bestehen, wobei die Prozentangaben in Gewichts-Prozent, bezogen auf Gesamt-Feststoffe ausgedrückt sind. Als anorganische Pigmente liegen insbesondere Ton, Talkum, Titandioxid, Blankfix, gepulvertes Zinn, gefälltes Calciumcarbonat, Satinweiß oder gemahlener Kalkstein vor. Eine derartige Zusammensetzung bewirkt eine Erhöhung der Undurchsichtigkeit sowie Verbesserung anderer Eigenschaften im Papier, wenn dieses mit einer solchen Zusammensetzung beschichtet bzw. überzogen wird. Derart beschichtetes Papier ist ein technisch wichtiger Aspekt der Erfindung.

Eine weitere technisch wichtige Ausführungsform ist in Papier-  
l inzusammens tzung aus ein r wässrigen Flüssigkeit, in der ine

009842/1903

BAD ORIGINAL

Menge von etwa 1 bis etwa 25 %, bezogen auf das Gesamtgewicht von Flüssigkeit + Stärke, in der erfindungsgemäß hergestellt ist, verbessert das Stärkeprodukt ausgebleicht oder oxydiert, die Stärke gelöst ist. Ein derartiges Papier in Zusammensetzung ist insbesondere für ein Verfahren zur Behandlung von Papierware, um die Faserablösung zu vermindern und andere Eigenschaften zu verbessern anwendbar, indem die Leimung des Papiers mit einer solchen Zusammensetzung erfolgt. Ein technisch wichtiger Aspekt der Erfindung ist demnach eine geleimte Papierware, die als Leim den getrockneten Leim der eben genannten Zusammensetzung enthält.

009842/1903

COPY

PATENTANSPRÜCHE:

1. Verfahren zur Herstellung eines verbesserten körnigen Stärkeproduktes, und gegebenenfalls Lösen der Stärke, dadurch gekennzeichnet, daß gebleichte, oxydierte oder anionische Stärke durch Behandlung der Stärke mit einer wässrigen alkalischen Lösung bei einer Temperatur unterhalb der Lösungstemperatur der Stärke unter Bildung einer wässrigen alkalischen Stärkesuspension modifiziert, die Suspension angesäuert und die Stärke aus der Suspension als verbessertes granuliertes Stärkeprodukt gewonnen wird, und gegebenenfalls eine Stärke-Wasser-Suspension, die gewünschtenfalls ein Stärkeverdünnendes Enzym enthält, unter Rühren über die Lösungstemperatur der Stärke erwärmt wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der pH-Wert der wässrigen alkalischen Suspension so eingestellt wird, daß er etwa über 10 und unter dem pH liegt, bei dem die Stärke quillt.
3. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß der pH-Wert der wässrigen alkalischen Suspension so eingestellt wird, daß er im Bereich von etwa 10 bis etwa 12 liegt.
4. Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß der pH-Wert der wässrigen alkalischen Suspension durch Hinzufügen von Natriumhydroxid oder Kaliumhydroxid eingestellt wird.
5. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß man die wässrige alkalische Suspension bei einer Temperatur im Bereich von etwa 10°C bis etwa 60°C über eine Zeit im Bereich von etwa 5 Minuten bis etwa 24 Stunden stehen läßt.
6. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Suspension auf einen pH im Bereich von etwa 4,5 bis etwa 8 angesäuert wird.

COPY

009842/1903



7. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß als Stärke eine anionische Stärke verwendet wird.
8. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß als Stärke eine gebleichte oder oxydierte Stärke verwendet wird.
9. Verfahren nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß zur Erzielung eines Stärkeproduktes mit niedrigerer Viskositätsspitze ein aus gebleichter oder oxydierter Stärke hergestelltes verbessertes körniges Stärkeprodukt in Form einer Stärke-Wasser-Suspension unter Rühren über die Lösungstemperatur der Stärke erwärmt wird.
10. Verfahren nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß als Stärke eine gebleichte Hydroxylalkylstärke verwendet wird.
11. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 - 8, dadurch gekennzeichnet, daß zur Erzielung eines Stärkeproduktes mit niedrigerer Viskositätsspitze und schnellerem Verdünnen eine wässrige Suspension, die ein verbessertes körniges Stärkeprodukt aus gebleichter oder oxydierter Stärke, Wasser und ein stärkeverdünnendes Enzym enthält, über die Lösungstemperatur der Stärke erwärmt wird, wobei die Suspension gerührt wird, bis die Lösung der Stärke im wesentlichen vollständig ist und die enzymverdünnende Wirkung im gewünschten Maß eintritt.
12. Verfahren nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, daß als stärkeverdünnendes Enzym ein alpha-Amylase-Enzym verwendet wird.
13. Stärkeprodukt, hergestellt durch Behandlung einer gebleichten oder oxydierten Stärke mit Alkali nach den Ansprüchen 1 bis 7, wodurch in Abwesenheit eines alpha-Amylase-Enzyms ein

COF

009842/1903

Erniedrigung der Viskosität, gemessen nach Scott, und während der Lösung eine Erniedrigung der Viskositätsspitze um etwa 10 bis etwa 45 % erreicht wird, und wodurch in Gegenwart eines alpha-Amylase-Enzyms während der Lösung eine Erniedrigung der Viskositätsspitze um etwa 35 bis etwa 60 % eintritt, wobei die Erniedrigung der Viskositätsspitze im Brabender-Apparat gemessen wird.

14. Verwendung des Stärkeproduktes nach einem der vorhergehenden Ansprüche als Bindemittel für die Papierleimung oder für Papierüberzugs- bzw. Streichmassen.

15. Verwendung des Stärkeproduktes nach Anspruch 7 zur Papierleimung durch Einbringen in die Papiermasse während der Endphase der Naßbehandlung.

16. Verwendung des Stärkeproduktes nach Anspruch 8 in Papierüberzugszusammensetzungen aus einer wässrigen Flüssigkeit, enthaltend in suspendierter Form Feststoffe im Bereich von etwa 20 bis etwa 70 %, und zwar etwa 30 % bis etwa 60 % anorganisches Pigment und etwa 5 % bis etwa 30 % Stärkeprodukt, wobei die Prozentangaben in Gewichtsprozent, bzw. auf Gesamtfeststoffe ausgedrückt sind.

17. Verwendung nach Anspruch 16 mit Ton, Talkum, Titandioxyd, Blankfix, gepulvertem Zinn, gefällttem Calcium-Carbonat, Satinweiß oder gemahlenem Kalkstein als anorganischem Pigment.

18. Verwendung nach Anspruch 16 zur Erhöhung der Undurchsichtigkeit und Verbesserung anderer Eigenschaften von Papierware durch Beschichten.

19. Verwendung nach Anspruch 14 in Form von Papierleimzusammensetzungen aus wässriger Flüssigkeit und etwa 1 - etwa

25 %, bezogen auf das Gesamtgewicht von Flüssigkeit + Stärke,  
des Stärkeprodukts nach Anspruch 8.

20. Verwendung nach Anspruch 19, zur Verminderung der Faserab-  
lösung und Verbesserung weiterer Eigenschaften bei Papierware  
durch Leimung.

009842/1903

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**